

## 专 论 综 述

# 低碳烷烃选择氧化反应中催化剂 动态结构研究进展

张昕<sup>1\*</sup>, 万惠霖<sup>2</sup>, 翁维正<sup>2</sup>, 伊小东<sup>2</sup>

(1. 清华大学一碳化学与化工国家重点实验室, 北京 100084;

2. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要:**考察低碳烷烃选择氧化反应中氧化物催化剂的动态结构, 对于准确揭示反应条件下催化剂的构-效关系, 设计高效催化剂具有重要意义。本文综述了近年来低碳烷烃选择氧化反应中氧化物催化剂动态结构的研究进展。

**关键词:**动态结构; 选择氧化; 碳烷烃; 氧化物催化剂; 原位表征

**中图分类号:** O643

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-9219(2002)06-38-04

## 0 引言

在低碳烷烃选择氧化反应中, 通常由于产物中最弱的 C - C 键比反应物中最弱的 C - H 键要弱得多, 所以, 获得低碳烷烃的高效活化(高活性)和高效定向转化(高选择性)两者很难兼得。为了研制高效的低碳烷烃选择氧化催化剂, 就必须准确地揭示催化剂的构-效关系, 特别是反应条件下催化剂的构-效关系。反应条件下, 催化剂的结构可能会发生变化来适应反应的发生和进行, 即催化剂具有动态结构, 这一过程可能和催化剂的性能密切相关。

近年来, 研究者们借助一系列表面科学技术对担载的金属催化剂在反应中的动态结构进行了广泛的研究<sup>[1]</sup>。但是, 就氧化物催化剂在反应中的动态结构而言, 由于受原位表征技术的限制, 以及氧化物催化剂组分复杂、组分之间相互作用复杂的影响, 目前对低碳烷烃选择氧化反应中氧化物催化剂动态结构的研究还较少。而且, 就催化剂的动态结构对催化剂反应性能的影响还有争论。本文综述了近几年来该领域的研究进展。

## 1 低碳烷烃选择氧化反应中催化剂的动态结构

VPO 催化剂是性能优良的丁烷选择氧化制马来酸酐和丙烷选择氧化制丙烯酸催化剂。Volta 和 Abon 等人<sup>[2-6]</sup>借助原位拉曼光谱、XRD、<sup>31</sup>P

NMR 和 XPS 等技术发现, VPO 催化剂的前体 VOHPO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O 在丁烷/空气混合气中随着反应温度的升高(350 ~ 370 °C)逐渐转化为 VOPO<sub>4</sub> 和 (VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。当 VPO 催化剂中同时存在 VOPO<sub>4</sub> 和 (VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 两相时, 在丁烷氧化产物中检测到马来酸酐, 这也表明 V<sup>4+</sup> 和 V<sup>5+</sup> 是丁烷选择氧化生成马来酸酐的活性位。继续升高反应温度(370 ~ 410 °C), 催化剂丁烷选择氧化制马来酸酐的性能进一步提高, 此时催化剂中仍存在 (VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 但是 VOPO<sub>4</sub> 的结构趋于崩塌。这表明, VPO 催化剂在丁烷选择氧化制马来酸酐反应中具有动态结构, 该过程和其性能密切相关。VPO 催化剂的动态结构包括两个平行的过程: (1) VPO 催化剂的前体 VOHPO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O 氧化脱水为 VOPO<sub>4</sub>, 同时, 还包含着 VOPO<sub>4</sub> 由 型转化为 型的过程。(2) VOHPO<sub>4</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O 脱水生成 (VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。

在丙烷选择氧化制丙烯酸反应中, VPO 催化剂具有同样的动态结构。另外, 在反应气中加入水蒸气和在 VPO 催化剂中加入助剂影响催化剂的动态结构<sup>[4]</sup>。研究表明, 在反应气中不加入水蒸气, 则 VPO 催化剂不表现出催化丙烷生成丙烯酸的性能。当在反应气中加入水蒸气后, VPO 催化剂表现出较高的催化氧化丙烷生成丙烯酸的能力。这是因为在反应气中不加入水蒸气时, 反应中 VPO 催化剂中有两相: 链式的 (VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和菱形、片状、晶化程度不高的 -VOPO<sub>4</sub>。在反应气中加入水后, 提高了 (VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的晶化程度; 降低了 -VOPO<sub>4</sub> / (VO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的比例; 在 -

基金来源: 国家基础研究规划项目资助 (G1999022408);

\*通讯联系人。

$\text{VOPO}_4$  (100 面) 中生成大量的  $(\text{VO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 增加了  $-\text{VOPO}_4$  和  $(\text{VO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  两相的界面; 增加了催化剂表面 L 酸性位和 B 酸性位; 即在反应中加入水蒸气调变了 VPO 催化剂的结构特性和酸性, 从而改善了催化剂丙烷选择氧化制丙烯酸的性能。在 VPO 催化剂中添加 Fe 和 Co 等助剂可以改变 VPO 催化剂动态结构的过程, 调变催化剂中  $\text{VOPO}_4/(\text{VO}_2)_2\text{P}_2\text{O}_7$  的比例, 这可能是由于助剂影响了 V 和 O 的配位环境引起的。

Pantazidis 等人<sup>[6]</sup>借助原位测定催化剂的电导率、HREM、XPS、XRD 和 UV - vis 等技术研究发现,  $\text{VMgO}$  (14 % V, mass) 催化剂在丙烷氧化脱氢反应中发生表面重构。 $\text{VMgO}$  (14 % V, mass) 催化剂的表面是由聚合和分立的 V-O 结构单元组成的。在还原性气氛 ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) 中, 表面层是有序化的, 此时, V-O 物种在表面主要以聚集态存在。在氧化性气氛 ( $\text{O}_2$ ) 中, 催化剂表面是无序化的, 表面层中既有聚集态的 V-O, 又有分立的 V-O 结构单元。在反应气氛 ( $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ ) 中, 催化剂表面发生轻微还原, 表面层中聚集态的 V-O 结构增加, 此时, 该催化剂表现出良好的丙烷氧化脱氢性能。

Wachs, Banares 和 Gao 等人<sup>[7-8]</sup>采用 in situ Raman, in situ UV - vis DRS 等技术研究了一系列负载的 V 基催化剂 (载体为  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  等) 在丁烷选择氧化和乙烷氧化脱氢反应中的结构。他们发现, 这些催化剂的表面通常具有分立的 V-O 物种和聚集态的 V-O 物种。表面 V - O 物种在反应中发生还原, 聚集态的 V-O 物种比分立的 V-O 物种更容易还原。催化剂的可还原程度影响反应的转化数 (TOF)。

Mo 基复合氧化物催化剂和负载的  $\text{MoO}_3$  催化剂在一系列催化反应中具有动态结构。Ozkan 等人<sup>[9]</sup>研究发现, 在  $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{N}_2$  气氛中, 450 °C 下, 单独的  $\text{MoO}_3$  或单独的  $\text{MnMoO}_4$  都可以发生还原, 此时, 它们分别表现出很低的丁烷选择氧化反应性能。而以  $\text{MnMoO}_4/\text{MoO}_3$  为催化剂时,  $\text{MoO}_3$  和  $\text{MnMoO}_4$  在反应中都不发生还原, 此时催化剂选择氧化丁烷的性能明显增加。这是因为  $\text{MoO}_3$  和  $\text{MnMoO}_4$  在反应中相互传递氧物种, 从而保持了各自结构的稳定。

Hu 等人<sup>[10]</sup>研究发现, 在  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上进行甲醇氧化反应时, 催化剂表面发生部分还原,  $\text{MoO}_3$  还原成  $\text{MoO}_x$ , 催化剂表面的部分还原提高了催化剂甲醇氧化的反应性能。

Spevack 等人<sup>[11,12]</sup>在研究用  $\text{H}_2$  或  $\text{N}_2$  还原  $\text{MoO}_3$  催化剂时发现, 表面  $\text{MoO}_3$  经过同多钼酸盐中间态  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$  和  $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$  物种还原为  $\text{MoO}_2$ 。

反应条件下, 催化剂为什么会表现出动态结构呢? 概括来说, 可能是因为: 在反应条件下, 催化剂中的原子为了寻求新的平衡位置, 使催化剂的体相结构和/或表面结构发生变化, 从而表现出动态结构。例如, 通常低碳烷烃的选择氧化反应是按照 Mars van Krevelen 机理进行的。按照该机理, 烷烃在表面位  $S_1$  上被活化, 氧在表面位  $S_2$  上被活化。电子和氧物种通过表面位  $S_1$  和  $S_2$  在催化剂的体相、表面以及反应物、产物间传递, 最终完成反应。催化剂为了适应这一过程, 它的结构可能在反应中发生变化, 使催化剂转变成具有 (高) 反应性能的结构, 或是催化剂的结构崩塌导致催化剂失活<sup>[13]</sup>。

本文借助原位共焦显微拉曼光谱技术考察了丙烷氧化脱氢催化剂  $\text{Ag-Mo-P-O}$  中 Mo-O 物种 (多钼酸根) 在反应中的动态结构<sup>[14,15]</sup>。 $\text{Ag-Mo-P-O}$  催化剂主要由  $\text{MoO}_3$  ( $996\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{Ag-MoO}_2\text{PO}_4$  ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) 两相组成。在反应气流中 ( $V(\text{C}_3\text{H}_8)/V(\text{O}_2)/V(\text{N}_2) = 3/1/4$ , 20 ml/min), 随着反应温度的升高, 催化剂中  $\text{MoO}_3$  ( $996\text{ cm}^{-1}$ ) 和  $\text{Ag-MoO}_2\text{PO}_4$  中 Mo-O 物种 ( $910\text{ cm}^{-1}$ ) 的特征拉曼峰强度逐渐减弱。当反应温度升高到 500 °C 时,  $\text{MoO}_3$  中 Mo-O 物种的特征拉曼峰消失, 只检测到  $\text{Ag-MoO}_2\text{PO}_4$  中 Mo-O 物种的特征拉曼峰, 并且  $\text{Ag-MoO}_2\text{PO}_4$  中 Mo-O 物种特征拉曼峰的强度不随反应时间的延长 (15 min 内) 发生变化。这表明,  $\text{Ag-Mo-P-O}$  催化剂在反应条件下具有动态结构,  $\text{MoO}_3$  中 Mo-O 物种的结构可能转化为  $\text{Ag-MoO}_2\text{PO}_4$  中 Mo-O 物种的结构, 并且, 500 °C 时,  $\text{Ag-MoO}_2\text{PO}_4$  中 Mo-O 物种和反应气之间建立了动态的 Mars van Krevelen 氧化-还原平衡。催化剂性能评价结果表明, 当反应温度升高到 500 °C 时, 丙烯的选择性和收率较高。500

时,随着反应时间的延长(15 min 内),催化剂丙烷氧化脱氢性能基本保持不变。由此可以看出,反应条件下 Ag-Mo-P-O 催化剂 Mo-O 物种的动态结构和该催化剂丙烷氧化脱氢性能有关,AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo-O 物种结构可能是丙烷氧化脱氢的活性结构之一。

当 Ag-Mo-P-O 催化剂处于丙烷( $V(C_3H_8)/V(N_2) = 16/84$ , 20 ml/min)气氛中时,在室温~500 (15 min 内),MoO<sub>3</sub> 中 Mo-O 物种和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo-O 物种的特征拉曼峰强度逐渐减弱。此时,若将催化剂切入反应气( $V(C_3H_8)/V(O_2)/V(N_2) = 3/1/4$ , 20 ml/min) 15 min 后,检测到 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo-O 物种的特征拉曼峰,接着将催化剂切入氧气(O<sub>2</sub> 99.995%, 20 ml/min) 15 min 后,除可以检测到 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo-O 物种的特征拉曼峰外,还检测到 MoO<sub>3</sub> 中 Mo-O 物种的特征拉曼峰(图 4)。当催化剂处于 O<sub>2</sub> 中(N<sub>2</sub> 99.999%, 20 ml/min)时,在室温~500

(15 min) 范围内,MoO<sub>3</sub> 的 Mo-O 物种和 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 的 Mo-O 物种的特征拉曼峰强度逐渐减弱,但在 500 (15 min 内)时仍可以检测到它们的特征拉曼峰。以上实验现象表明,Ag-Mo-P-O 催化剂中 Mo-O 物种的动态结构主要是由丙烷氧化反应诱导的。

在反应条件下,Ag-Mo-P-O 催化剂中 MoO<sub>3</sub> 的 Mo-O 物种为什么会转化为 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo-O 物种的结构呢?这是由它们的结构特性决定的。MoO<sub>3</sub> 的结构单元是扭曲的、具有类似 O<sub>h</sub> 对称性的[MoO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>八面体,它具有两个顺式端基氧原子。这些[MoO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>八面体共边和共角连接组成层状链式的 MoO<sub>3</sub>,在 c 轴方向存在空洞<sup>[16-18]</sup>。AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中的 Mo-O 物种(多钼酸根)是由 6 个[MoO<sub>6</sub>]<sup>6-</sup>八面体被 6 个 PO<sub>4</sub> 四面体连接组成的层状、孔道结构<sup>[19]</sup>。通过对比 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo-O 物种和[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>的拉曼峰,并用“对称逼近法”估算 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中 Mo-O 物种的结构后发现,AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中的多钼酸根结构和[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>物种的结构相似。[Mo<sub>6</sub>O<sub>19</sub>]<sup>2-</sup>物种具有很低的还原电位,具有较强的氧化-还原性,而且,可以在氧化-还原过程中保持结构不变<sup>[15]</sup>。而 MoO<sub>3</sub> 中的 Mo-O 物种则不具有这样

的特性,发生氧化-还原可能造成其结构变化<sup>[15]</sup>。由此看来,反应中 MoO<sub>3</sub> 中的 Mo-O 物种转化为 AgMoO<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 中的 Mo-O 物种,降低了 Mo-O 物种的能量,使其可以较稳定地存在于反应中,并且改善了 Mo-O 物种进行 Mars van Krevelen 氧化-还原循环的能力,从而使催化剂表现出较高的丙烷氧化脱氢性能。

## 2 结语

总之,对氧化物催化剂动态结构的研究还处在探索阶段,对催化剂动态结构的成因以及催化剂动态结构与催化剂的反应性能的关系还不十分清楚。研究催化剂的动态结构,以及它和催化性能之间的关系将为确定催化剂的活性结构、确定催化剂的最佳反应条件、设计高效的催化剂提供有意义的信息。要深入认识这一现象,必须发展催化剂的原位表征技术,当然,这对催化研究者将是一个挑战。

## 参考文献

- [1] Somorjai G. Introduction to Surface and Catalysis [M]. New York: Wiley, 1994.
- [2] Hutchings GJ, Desmartin - Chomel A, Olier R. Role of Product in the Transformation of a catalyst to active state [J]. Nature, 1994, 368: 41.
- [3] Abon M, Bere K E, Tuel A. Evaluation of a VPO catalyst in n-butane oxidation reaction during the active time [J]. J Catal, 1995, 156: 28.
- [4] Volta J. Dynamic processes on vanadium phosphorous oxides for selective alkane oxidation [J]. Catal Today, 1996, 32: 29.
- [5] Abdelouahab F Ben, Olier R, N Guillaume. A study by in situ laser raman spectroscopy of VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride [J]. J catal, 1992, 134: 151.
- [6] Perrin N, Pernot H, Gubelmann M. Proc Europacat - Cong Maastricht [M]. 1995. 97.
- [7] Pantazidis A, Burrows A, Kiely C J. Direct evidence of active surface restructure during oxidative hydrogenation of propane over VMgO catalyst [J]. J Catal, 1998, 177: 325.
- [8] Banares M A, Martinez-Huerta M V, Gao X. Dynamic behavior of supported vanadia catalyst in the selective oxidation of ethane, in situ raman, UV -

- vis DRS and reactivity studies [J]. Catal Today, 2000, 61: 295.
- [9] Gao X, Bare S R, Weckhuysen B M. In situ spectroscopic investigation of molecular structure of highly dispersed vanadium oxide on silica under various conditions [J]. J Phys Chem, 1998, 102: 10842.
- [10] Ozkan U, Smith M R, Driscoll S A. Investigation of synergy effect in selective oxidation catalyst through in situ laser raman spectroscopy/isotopic labeling technique [J]. J Catal, 1992, 134: 24.
- [11] Hu H, Wachs I E. Catalytic properties of supported molybdenum oxide catalyst in situ raman and methanol oxidation studies [J]. J Phys Chem, 1995, 99: 10911.
- [12] Spevack P A, McIntyre N S, A Raman and XPS investigation of supported molybdenum oxide thin films. 1. Calcination and reduction studies [J]. J Phys Chem, 1993, 97: 11200.
- [13] Spevack P A, McIntyre N S. Thermal reduction of  $\text{MoO}_3$  [J]. J Phys Chem, 1992, 96: 9029.
- [14] Zhang X, Weng W Z, Wan H L. In situ microprobe raman spectroscopic study of dynamic surface of  $\text{Ag-MoO}_2\text{PO}_4 - \text{MoO}_3$  catalyst for selective oxidation of propane [A]. Proceedings of The XVII International Conference on Raman Spectroscopy [M]. John Wiley Sons, LTD. New York, Tokyo, Chichester, Hong Kong, 680.
- [15] 张昕,翁维正,万惠霖. 丙烷选择氧化催化剂  $\text{Ag-MoO}_2\text{PO}_4 - \text{MoO}_3$  活性表面结构研究 [J]. 高等学校化学学报, 2001, 8: 1382-1384.
- [16] 王恩波,胡长文,许林. 多酸化学导论 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [17] Mestl C, Srinivasan T K K. Raman spectroscopy-type catalysts: supported molybdenum oxides [J]. Catal Rev-Sci Eng, 1998, 40(4): 451-570.
- [18] McCarron E M,  $-\text{MoO}_3$ : a metastable analogue of  $\text{WO}_3$  [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1986, 336.
- [19] Savary L, Constantin Mauge F. Characterization of  $\text{AgMo}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  catalyst active in propane mild oxidation [J]. J Catal, 1997, 169: 287.

### Dynamic structure of oxide catalysts for selective oxidation of light alkane

ZHANG Xin<sup>1</sup>, WAN Huilin<sup>2</sup>, WENG Weizheng<sup>2</sup>, YI Xiaodong<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of  $\text{C}_1$  Chemistry and Technology, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 10084, China; 2. State Key laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

It is very helpful to the design of effective catalysts for selective oxidation of light alkane that understanding the relationship between the catalyst structure and catalytic performance, especially under the reaction conditions. This review covers the trend and current status of dynamic structure study of oxide catalysts for selective oxidation of alkane.

**Key words:** dynamic structure; selective oxidation; light alkane; oxide catalyst; in situ characterization

## 动态 · 简讯

### 天科股份承担设计 30 万 t 合成氨联产 3 万 t/a 甲醇装置开车成功

由天科股份独立承担的在锦西天然气化工厂 30 万 t/a 合成氨装置上联产 3 万 t/a 甲醇装置一次性开车成功,产品质量达到国家 GB338-92 标准一级品要求。该装置的开车成功开辟了大型合成氨装置产品结构的新路线。

我国加入 WTO 以后,由于国内合成氨厂装备落后,产品单一,尿素生产成本低,国外低价尿素对我国化肥市

场冲击凶猛,难以适应市场的激烈竞争,势必需要进行技术改造创新、结构调整以适应市场的要求,走现有氨厂联产甲醇的道路,可充分利用煤炭气化产生的 CO 来生产甲醇,促进我国化肥工业的资源优化配置与结构调整,同时也体现了我国经济可持续发展的战略方针,是一条富集新技术新工艺的创新路线。(孙晓轩 供稿)